

Reprinted from



PERGAMON PRESS
OXFORD NEW YORK LONDON PARIS



CONFIGURATION ABSOLUE D'ORGANOSILANES FONCTIONNELS

STEREOCHIMIE DE QUELQUES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION NUCLEOPHILE AU NIVEAU DE L'ATOME DE SILICIUM

R. CORRIU et G. ROYO*

Laboratoire des Organométalliques, Laboratoire Associé au C.N.R.S. N° 82,
Faculté des Sciences—34 MONTPELLIER

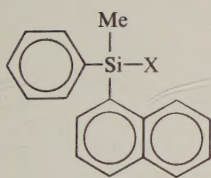
(Received in France 16 February 1971; Received in the UK for publication 22 April 1971)

Résumé—L'utilisation simultanée de méthodes physiques (méthode de Fredga) et chimiques nous ont permis de déterminer la configuration relative d'organosilanes fonctionnels ou tetrasubstitués. La stéréochimie de l'action des organolithiens et des organomagnésiens au niveau de silanes fonctionnels est démontrée. Enfin nous avons pu déterminer la configuration absolue de ces mêmes composés.

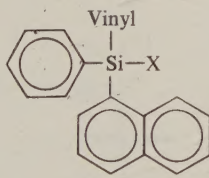
Abstract—Configurations of optically active organo-silicon compounds having similar structures have been correlated by the Fredga method. These configurations were also correlated by direct chemical methods. The stereochemical results of coupling reactions of organolithium and Grignard reagents with optically active organosilicon compounds are reported. Absolute configurations have been assigned to these compounds.

INTRODUCTION

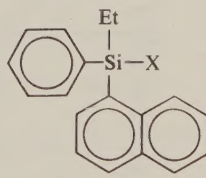
DANS UN précédent mémoire¹ nous avons décrit le dédoublement du vinylphényl- α -naphtylmethoxysilane. Ce composé permet d'obtenir suivant le mode de réduction utilisé, deux organosilanes fonctionnels: le vinylphényl- α -naphtylsilane II et l'éthylphényl- α -naphtylsilane III.^{1, 2}



I



II



III

- (a) X = Cl
- (b) X = H
- (c) X = OCH
- (d) X = F

Nous avons montré que les réactions de substitution nucléophile au niveau des composés II et III étaient très stéréospécifiques.¹ Nous avons avancé une hypothèse quant à la stéréochimie des réactions par analogie avec les attributions de stéréochimie effectuées par Sommer *et al.* sur le système I.³⁻⁷

Le présent mémoire a pour but de démontrer la stéréochimie des différentes

* Ce mémoire fait partie de la thèse de Doctorat es-Sciences Physiques de G. Royo, inscrite aux Archives du C.R.N.S. sous le n° AO 5567.

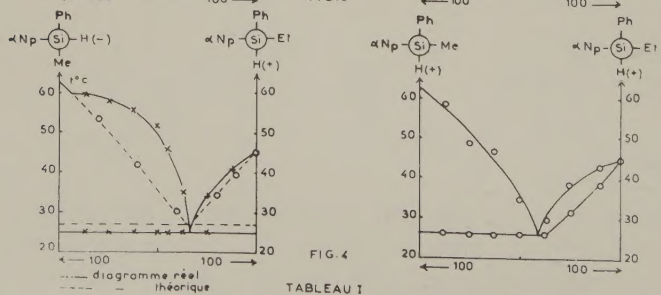
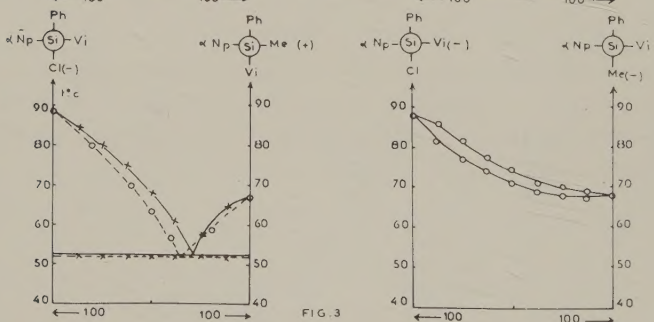
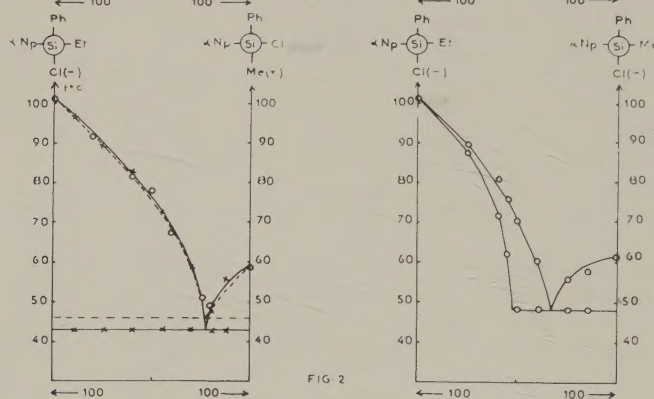
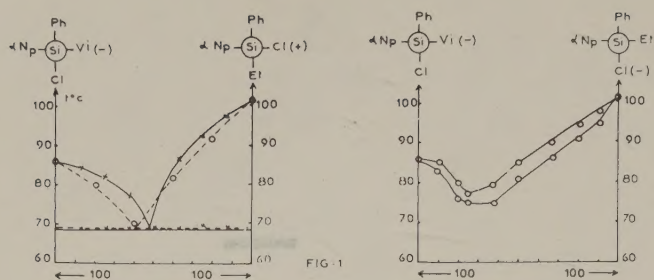


TABLEAU I

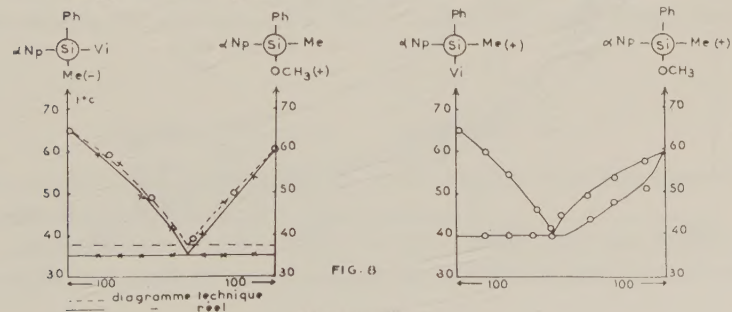
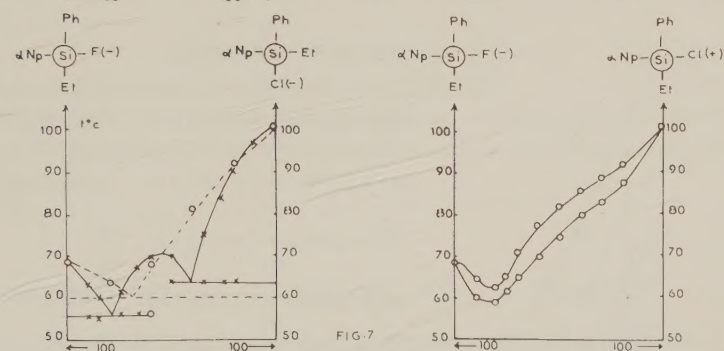
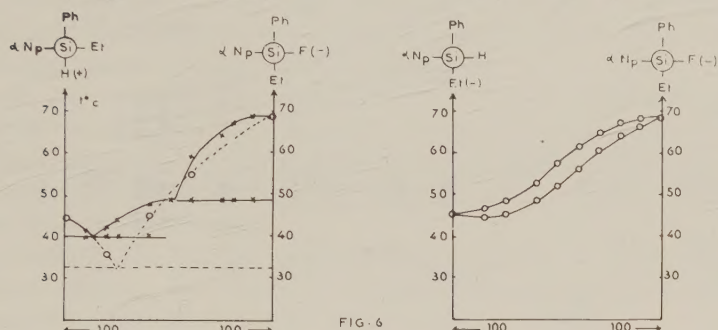
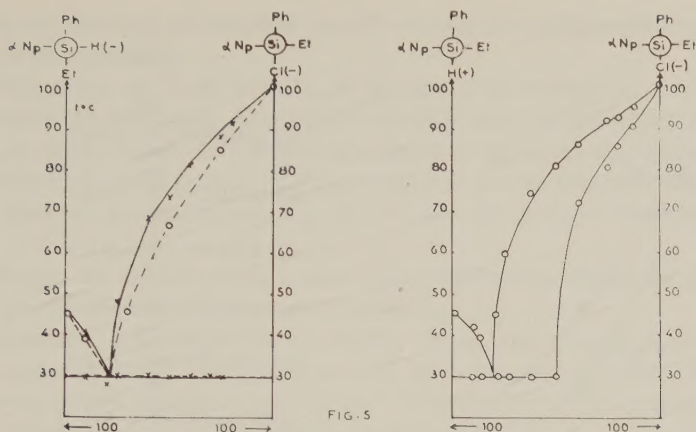


TABLEAU I (fin)

TABLEAU I

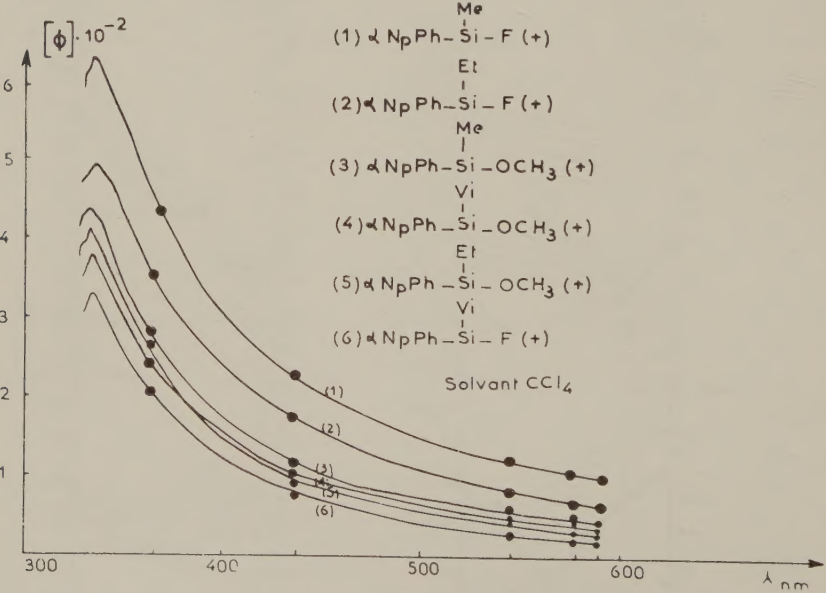
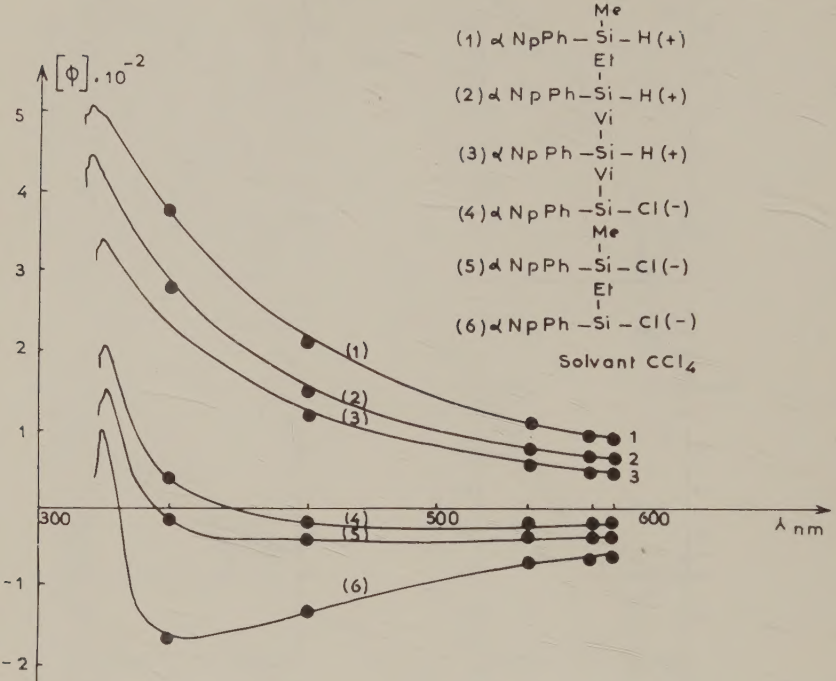


TABLEAU II

réactions de substitution nucléophile en déterminant les configurations relatives des composés de chaque série.

Nous montrerons qu'il est possible d'accéder à la configuration absolue d'un certain nombre de composés. Nous démontrerons par des méthodes physiques et chimiques, la stéréochimie de l'action des organomagnésiens et organolithiens sur les organosilanes II et III (a, b, c, d). Nous relierons par les mêmes méthodes la configuration absolue des composés II_c, III_c à celle des autres composés des séries II et III.

Pour effectuer ce travail, nous avons utilisé différentes méthodes physiques et chimiques qui ont donné des résultats cohérents.

L'hydrogénation catalytique de la double liaison des composés de la série II permet des corrélations de configuration avec les composés de la série III. Dans ces réactions nous avons toujours observé une conservation de l'activité optique. Ces réactions s'effectuent sans racémisation au niveau de l'atome de silicium situé en position allylique. Il est donc très raisonnable de penser qu'elles se font sans modification de la configuration autour de cet atome.

L'action de RLi ou RMgX dans le cas où R est convenablement choisi permet, comme nous le verrons par la suite, de préparer les deux énantiomères d'un composé tétrasubstitué à partir de deux composés appartenant chacun à une série différente.

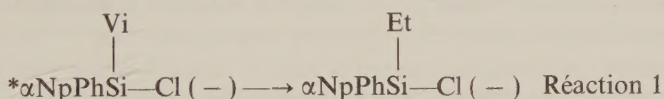
L'exploitation des courbes de dispersion rotatoire nous a permis de confirmer des corrélations de configuration.

Enfin la méthode de Fredga⁸ permet de déterminer sans ambiguïté quelques configurations relatives. Les tracés des diagrammes d'analyse thermique ont été effectués avec des composés de pureté optique supérieure à 98%.

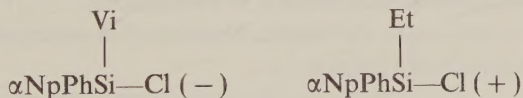
RESULTATS ET DISCUSSION

Corrélation de configuration des chlorosilanes I_a, II_a, III_a

Par hydrogénation catalytique du vinylphényl- α -naphtylchlorosilane (–) nous avons obtenu l'éthylphényl- α -naphtylchlorosilane (–). Ces deux composés ont donc même configuration.



Nous avons ensuite appliqué à ce même couple de composés la méthode de Fredga.⁸ Nous avons obtenu une solution solide totale (Tab. I Fig. 1). Le couple inverse



donne lieu à un eutectique dont le point de fusion coïncide avec l'eutectique théorique calculé à partir de la formule de Schröder van Laar.⁹

Ces deux méthodes conduisent au même résultat. Il faut noter que dans la méthode de Fredga on observe assez rarement une solution solide couplée avec un eutectique.

* Dans la suite de l'article nous adopterons toujours les abreviations suivantes:

α Np = α . naphtyle Ph = phényle Vi = Vinylé

On peut cependant considérer que la solution solide correspond aux composés de même configuration. Ceci a été vérifié par la réaction 1. Nous avons utilisé ce résultat pour des déterminations ultérieures.

Le Tableau I représente l'ensemble des diagrammes d'analyse thermique effectués.

Le Tableau I Fig. 2 montre que l'éthylchlorosilane (—) et le méthylchlorosilane (—) ont même configuration puisque leur diagramme d'analyse thermique présente une solution solide partielle, alors que celui du couple (+) (—) donne un eutectique dont le point de fusion coïncide avec le point de fusion de l'eutectique théorique.

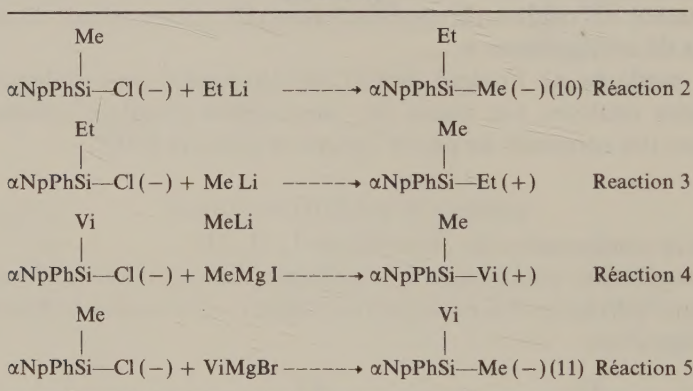
Les trois chlorosilanes de même signe de rotation ont donc même configuration.

Ce fait est confirmé par l'étude des courbes de dispersion rotatoire* qui ont la même allure (Tableau II).

Stereochimie de l'action d'organolithiens et d'organomagnésiens sur les chlorosilanes

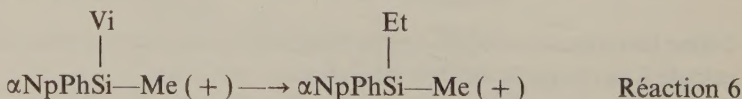
Dans cette partie, nous avons pu démontrer que les magnésiens et les lithiens réagissaient sur les trois chlorosilanes avec inversion de configuration. Nous retrouvons la stéréochimie que Sommer *et al.*^{5, 10} ont proposé en se basant sur l'analogie de comportement des différentes liaisons $\equiv \text{Si-X}$.

TABLEAU III



Nous savons que les trois chlorosilanes (—) ont même configuration. Les résultats du Tableau III montrent que pour chaque couple de réactions 2, 3, d'une part et 4, 5, d'autre part, nous obtenons les énantiomères opposés. Il en résulte que les réactions 2 et 3 se font avec la même stéréochimie, 4 et 5 également.

L'hydrogénation catalytique du vinylméthylphényl- α -naphtylsilane (+) conduit au méthyléthylphényl- α -naphtylsilane (+).



* Dans le précédent mémoire,¹ nous avons signalé que l'éthylphényl α -naphtylchlorosilane avait une courbe de dispersion rotatoire anormale. L'appareil utilisé permettait le tracé des courbes jusqu'à 365 nm. Depuis lors, nous avons pu tracer les courbes jusqu'à 310 nm. En fait, les courbes de dispersion des trois chlorosilanes de même signe de rotation varient dans le même sens.

Ces deux composés ont donc même configuration. Ce résultat implique par conséquent que les réactions 2, 3, 4 et 5 s'effectuent avec la même stéréochimie.

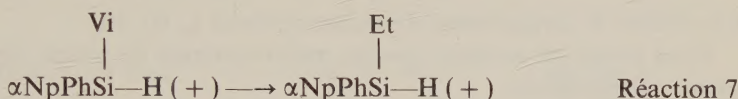
Enfin les résultats de l'analyse thermique (Tableau I Fig. 3) nous montrent que le vinylphényl- α -naphtylchlorosilane (—) et le vinylméthylphényl- α -naphtylsilane (—) ont même configuration.

Nous obtenons pour ce couple de composés une solution solide totale. Pour le couple opposé l'eutectique théorique coïncide avec l'eutectique réel.

Ainsi la réaction 4 s'effectue avec inversion de configuration, il en est donc de même pour les réactions 2, 3, et 5. Ceci démontre la stéréochimie d'action des lithiens sur les chlorosilanes. Ils réagissent avec inversion de configuration (5–10).

Corrélation de configuration des silanes I_b, II_b, III_b

Nous montrons dans cette partie que les trois silanes de même signe de rotation ont même configuration. L'hydrogénation catalytique du vinylphényl- α -naphtylsilane (+) conduit à l'éthylphényl- α -naphtylsilane (+).



Cette réaction est stéréospécifique. Sommer *et al.*¹² ont montré que l'échange hydrogène—deutérium entre Si-H et D₂ adsorbé sur catalyseur s'effectuait avec rétention de configuration. Nous pensons donc que les deux silanes ont même configuration.

Le Tableau I (Fig. 4) montre que le méthylphényl- α -naphtylsilane (+) et l'éthylphényl- α -naphtylsilane (+) conduisent à une solution solide partielle. Le diagramme obtenu à partir du couple inverse est plus difficile à interpréter. C'est sans doute un quasiracémate compte-tenu des points de fusion finissant anormalement élevés par comparaison avec l'eutectique théorique.

Par ailleurs, les courbes de dispersion rotatoire des trois silanes (+) varient dans le même sens. (Tableau II).

Nous pouvons donc attribuer la même configuration aux trois silanes (+). Enfin, Sommer *et al.*^{3, 13} ont montré que le méthylphényl- α -naphtylchlorosilane (—) et le méthylphényl- α -naphtylsilane (+) ont la même configuration. On peut donc étendre ce résultat à l'ensemble des chlorosilanes (—) et des silanes (+) des trois séries.

Les résultats obtenus par une analyse thermique supplémentaire permet de confirmer le résultat précédent. En effet, la Fig. 5, Tableau I montre que le silane III_b (+) et le chlorosilane III_a (—) conduisent à une solution partielle, le couple inverse à un eutectique, coïncidant avec l'eutectique théorique.

Séréochimie de l'action des organolithiens sur les silanes

Nous montrons dans cette partie, que les lithiens réagissent sur les silanes que nous avons étudiés avec rétention de configuration.

Le Tableau IV représente l'ensemble des réactions effectuées et dont la stéréochimie a été déterminée.

Nous savons que les silanes (+) et les chlorosilanes (—) ont même configuration.

Pour les couples de réactions 2, 8; 3, 9; 4, 10; nous obtenons les énantiomères de signe de rotation opposé. En outre, nous avons montré que les lithiens réagissent

TABLEAU IV

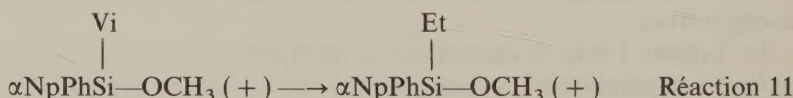
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{H} (+) \end{array} + \text{Et Li} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{Et} (+) \end{array} \quad (14) \text{ Réaction } 8$	
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{H} (+) \end{array} + \text{Me Li} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{Me} (-) \end{array} \quad \text{Réaction } 9$	
$\begin{array}{c} \text{Vi} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{H} (+) \end{array} + \text{Me Li} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Vi} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{Me} (-) \end{array} \quad \text{Réaction } 10$	

sur les chlorosilanes avec inversion de configuration. Il en résulte donc que ces mêmes lithiens réagissent sur les silanes avec rétention de configuration.

Corrélation de configuration des méthoxysilanes I_c, II_c, III_c

Nous avons pu montrer que les méthoxysilanes de même signe de rotation ont même configuration.

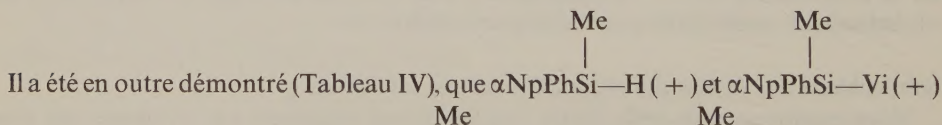
L'hydrogénation catalytique du vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane (+) conduit à l'éthylphényl- α -naphtylméthoxysilane (+). Ces deux composés ont même configuration :



En outre les courbes de dispersion rotatoire de I_c (+), II_c (+) et III_c (+) ont la même allure et varient dans le même sens (Tableau II).

Nous pensons que les trois méthoxysilanes ont même configuration.

Afin d'élargir le domaine de corrélation de configuration avec les organosilanes précédemment étudiés nous avons effectué les diagrammes d'analyse thermique consignés dans le Tableau I (Fig. 8). Ces résultats montrent que le vinylméthylphényl- α -naphtylsilane (+) et le méthylphényl- α -naphtylméthoxysilane (+) forment une solution solide partielle, le couple inverse conduit à un eutectique. Les deux températures des paliers eutectiques de chaque diagramme sont de plus suffisamment séparées pour conclure que les deux énantiomères de même signe ont même configuration.



ont même configuration, donc $\alpha\text{NpPhSi}-\text{H} (+)$ et $\alpha\text{NpPhSi}-\text{OCH}_3 (+)$ ont également même configuration et par voie de conséquence que les trois silanes (+) et les trois méthoxysilanes (+) ont même configuration. Ces résultats nous ont donc permis de relier la configuration relative de I_c avec celle de II_c et III_c, mais également avec tous les organosilanes fonctionnels de chaque série, nous démontrons

de ce fait les attributions de stéréochimie précédemment proposées dans le cas des méthoxysilanes.¹⁴

Séréochimie de l'action des organolithiens et des organomagnésiens sur les méthoxysilanes

Nous montrons dans cette partie que les magnésiens et les lithiens réagissent sur les méthoxysilanes avec rétention de configuration.

Les réactions sont consignées dans le Tableau V.

TABLEAU V

$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{OCH}_3 (+) \end{array} + \begin{array}{c} \text{Et Li} \\ \text{Et Mg Br} \end{array} \xrightarrow{\hspace{1cm}} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{Et} (+) \end{array} \quad (10. 14) \quad \text{Réaction 12}$	
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{OCH}_3 (+) \end{array} + \text{Me Li} \xrightarrow{\hspace{1cm}} \begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{Me} (-) \end{array} \quad \text{Réaction 13}$	
$\begin{array}{c} \text{Vi} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{OCH}_3 (+) \end{array} + \begin{array}{c} \text{Me Mg I} \\ \text{Me Li} \end{array} \xrightarrow{\hspace{1cm}} \begin{array}{c} \text{Vi} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{Me} (-) \end{array} \quad \text{Réaction 14}$	

Nous avons montré que les trois silanes (+) et les trois méthoxysilanes (+) ont même configuration. La stéréochimie des réactions du Tableau IV et celles du Tableau V sont identiques. *Les lithiens réagissent sur ces silanes avec rétention de configuration, donc ils réagissent sur les méthoxysilanes avec une stéréochimie analogue.*

Corrélation de configuration des fluorosilanes I_d, II_d, III_d

Sommer *et al.*^{3, 13} ont montré que les modèles suivants: $\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{H} (+) \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{Cl} (-) \end{array}$ et $\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{F} (+) \end{array}$ ont même configuration. Dans la série III, il est possible de faire de même. En effet le Tableau I (Fig. 6) montre que: $\begin{array}{c} \text{Et} \\ | \\ \alpha\text{NpPhSi}^*-\text{F} (-) \end{array}$ et $\begin{array}{c} \text{Et} \\ | \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{H} (-) \end{array}$ conduisent à une solution solide totale.

* Nous avons obtenu l'éthylphényl- α -naphtylfluorosilane (-) par action de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ sur l'éthylphényl- α -naphtylmenthoxy-silane $[\alpha]_D = -72.9^\circ/\text{pentane}$.

$\begin{array}{c} \text{Et} \\ | \\ \alpha\text{NpPhSi} \end{array} \text{---F (---)} \quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{Et} \\ | \\ \alpha\text{NpPhSi} \end{array} \text{---H (+)}$

Le couple inverse $\alpha\text{NpPhSi}\text{---F (---)}$ et $\alpha\text{NpPhSi}\text{---H (+)}$ correspond à un quasi-racémique. Les 2 énantiomères de même signe de rotation ont donc même configuration. La Fig. 7 du même Tableau montre en outre que

$\begin{array}{c} \text{Et} \\ | \\ \alpha\text{NpPhSi} \end{array} \text{---Cl (+)} \quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{Et} \\ | \\ \alpha\text{NpPhSi} \end{array} \text{---F (---)}$

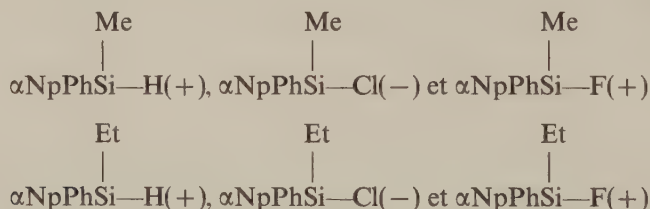
$\alpha\text{NpPhSi}\text{---Cl (+)}$ et $\alpha\text{NpPhSi}\text{---F (---)}$ ont même configuration. (Solution solide pour ces deux composés et quasi-racémique pour le couple inverse).

Il s'en suit que;

$\begin{array}{c} \text{Et} \\ | \\ \alpha\text{NpPhSi} \end{array} \text{---H (+)}, \quad \begin{array}{c} \text{Et} \\ | \\ \alpha\text{NpPhSi} \end{array} \text{---Cl (---)}, \quad \begin{array}{c} \text{Et} \\ | \\ \alpha\text{NpPhSi} \end{array} \text{---F (+)}$

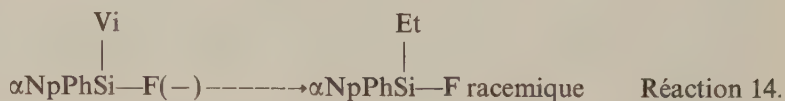
ont la même configuration.

Nous avons montré précédemment que les silanes (+) et les chlorosilanes (---) ont même configuration (paragraphe 3), il s'en suit que les composés suivants:



pris deux à deux dans chaque série ou pris deux à deux par fonction ont même configuration.

L'hydrogénation catalytique du vinylfluorosilane conduit à l'éthylfluorosilane racémique.



Cette réaction ne nous permet pas de conclure. Par contre, les courbes de dispersion rotatoire des trois fluorosilanes de fluorosilanes de même signe varient dans le même sens. Comme le résultat est observé précédemment avec les silanes, chlorosilanes et méthoxysilanes de même configuration, nous l'avons considéré comme valable et attribué la même configuration aux trois fluorosilanes de même signe.

Stéreochimie de l'action des organolithiens sur les fluorosilanes

L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau suivant

TABLEAU VI

$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{F} (+) \end{array}$	$\xrightarrow{\text{Et Li}}$	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{Et} (+) \end{array}$	(10) Réaction 15
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{F} (+) \end{array}$	$\xrightarrow{\text{Me Li}}$	$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{Me} (-) \end{array}$	Réaction 16
$\begin{array}{c} \text{Vi} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{F} (+) \end{array}$	$\xrightarrow{\text{Me Li}}$	$\begin{array}{c} \text{Vi} \\ \\ \alpha\text{NpPhSi}-\text{Me} (-) \end{array}$	Réaction 17

Ces résultats sont identiques à ceux obtenus au Tableau IV. Les fluorosilanes (+) ayant même configuration que les silanes (+), les réactions s'effectuent avec rétention de configuration.

Configurations absolues

Okaya et Ashida¹⁵ ont déterminé par diffraction de rayons X, la configuration absolue du méthylphényl α -naphtylsilane (+) et du méthylphényl α -naphtylfluorosilane (+). Les corrélations de configuration effectuées dans le présent mémoire, permettent d'accéder de proche en proche à la configuration absolue de l'ensemble des organosilanes étudiés. Les résultats sont consignés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \alpha\text{Np}-\text{Si}-\text{Me} \\ \\ \text{X} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \alpha\text{Np}-\text{Si}-\text{Vi} \\ \\ \text{X} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \alpha\text{Np}-\text{Si}-\text{Et} \\ \\ \text{X} \end{array}$	
X = H(+)	(R) (15)	X = H(+)	(R)	X = H(+)	(R)
X = Cl(-)	(S)	X = Cl(-)	(S)	X = Cl(-)	(S)
X = OCH ₃ (+)	(S)	X = OCH ₃ (+)	(S)	X = OCH ₃ (+)	(S)
X = F(+)	(S) (15)	X = F(+)	(S)	X = F(+)	(S)
X = Et(+)	(S)	X = Me(-)	(R)	X = Me(-)	(R)

CONCLUSION

Quelle que soit la méthode utilisée pour la détermination des corrélations de configuration, il faut noter que les résultats obtenus sont très cohérents.

Dans le présent mémoire, nous apportons des preuves certaines quant à la configuration relative des divers organosilanes, notamment, en ce qui concerne les corrélations de configuration des méthoxysilanes entre eux, et avec les divers silanes de chaque série. De plus, il a été établi des corrélations de configuration entre un organosilane fonctionnel et un organosilane tétrasubstitué. De ce fait, nous avons pu déterminer d'une manière certaine la stéréochimie de l'action des organolithiens et des organomagnésiens saturés au niveau d'organosilanes possédant différents

groupements fonctionnels. Les chlorosilanes donnent toujours de l'inversion de configuration; les silanes, les méthoxysilanes et les fluorosilanes conduisent à la rétention de configuration. La stéréochimie que nous démontrons est identique à celle proposée par Sommer *et al.*

Ce travail de démonstration à partir de méthodes physiques et chimiques était indispensable pour déterminer la configuration absolue des modèles étudiés, et pour l'extension des études stéréochimiques sur divers organosilanes asymétriques.

Nous nous proposons pour la suite de ce travail, d'étudier si les règles de Brewster¹⁶ et de Jensen²⁰ sont applicables à de tels systèmes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Détermination des chaleurs de fusion des énantiomères

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie organique des Hormones du Collège de France, avec un microcalorimètre enregistreur du type DSC1 de Perkin-Elmer suivant la méthode mise au point par C. Fouquey et J. Jacques.¹⁷

La quantité de chaleur absorbée pour fondre un échantillon se traduit par une courbe de fusion. La surface délimitée par cette courbe est proportionnelle à la quantité de chaleur absorbée.

Il suffit d'effectuer un enregistrement de référence avec une substance dont la chaleur de fusion est connue (Indium par exemple). On peut atteindre ainsi par un calcul simple la chaleur de fusion du produit étudié. Les surfaces sont mesurées avec un planimètre l'erreur étant de $\pm 0.1 \text{ cm}^2$. Les résultats obtenus sont les suivants:

Ethylphénylnaphtylsilane $T_F: 45^\circ$	$\Delta H = 6.1 \text{ kcal/m}$
Ethylphénylnaphtylchlorosilane $T_F: 101^\circ$	$\Delta H = 7.5 \text{ kcal/m}$
Ethylphénylnaphtylfluorosilane $T_F: 68^\circ$	$\Delta H = 7.9 \text{ kcal/m}$
Méthylphénylnaphtylsilane $T_F: 62^\circ$	$\Delta H = 6.3 \text{ kcal/m}$
Méthylphénylnaphtylchlorosilane $T_F: 60^\circ$	$\Delta H = 4.6 \text{ kcal/m}$
Méthylphénylnaphtylméthoxysilane $T_F: 60^\circ$	$\Delta H = 5.2 \text{ kcal/m}$
Vinylphénylnaphtylchlorosilane $T_F: 85^\circ$	$\Delta H = 6.75 \text{ kcal/m}$
Vinylméthylphénylnaphtylsilane $T_F: 68^\circ$	$\Delta H = 6.3 \text{ kcal/m}$

Détermination du diagramme de fusion théorique d'un mélange binaire

Quand le racémique est un conglomerat, le diagramme de fusion des deux antipodes est représenté par la Fig 9 ou l'eutectique correspond au racémique. La courbe de liquidus obéit à l'Equation de Schröder-Van Laar⁹

$$\ln x = \frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right)$$

x = fraction molaire de l'antipode le plus abondant; T_A = température absolue de fusion de l'antipode A pur; T = température absolue de fusion finissante du mélange; ΔH_A = chaleur de fusion en calories par mole de l'antipode pur; R = constante des gaz parfaits.

L'utilisation de cette formule nous a permis de déterminer séparément dans le cas d'un mélange binaire AB la courbe de liquidus OT_B d'une par et OT_A d'autre part (Fig. 10). Nous avons pu déterminer les eutectiques théoriques d'une série de mélanges binaires et nous avons constaté dans la majorité des cas qu'ils coïncident avec les diagrammes obtenus expérimentalement (Tableau 1).

Réalisation des diagrammes d'analyse thermique

Les points de fusion ont été mesurés au moyen de l'appareil chauffant du Dr Tottoli. Cet appareil a été également utilisé pour l'établissement des diagrammes thermiques. Dans la majorité des cas ceux-ci ont été vérifiés à l'aide du microcalorimètre différentiel précédemment cité.

La présence d'une solution solide se manifeste par un pic élargi, alors que celle d'un eutectique est remarquable par la présence de deux pics dont l'importance relative varie suivant la composition du mélange. Le pic apparaissant le premier correspond à la température de fusion de l'eutectique.^{17, 18}

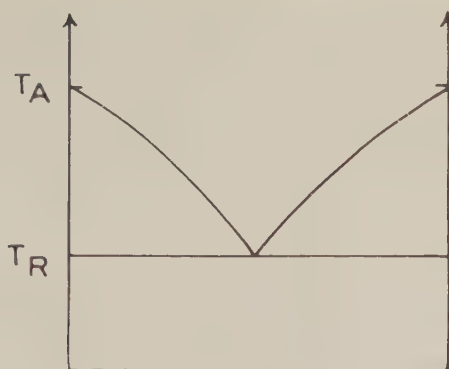


FIG 9

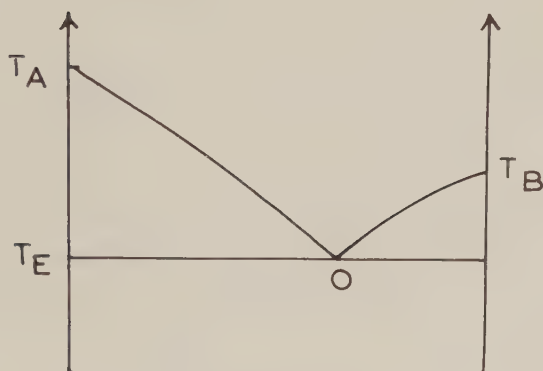


FIG 10

Les mélanges de cristaux ont été obtenus, soit par fusion du mélange des corps purs et cristallisation directe, soit par dissolution des cristaux dans le pentane et évaporation complète du solvant à température ambiante.

Courbes de dispersion rotatoire

Les courbes de dispersion rotatoire ont été enregistrées au spectropolarimètre "Spectropol 1 FICA" en solvant CCl_4 et sur une longueur d'onde comprise entre 600 et 310 nm. Il n'est pas possible de poursuivre les mesures vers les longueurs d'ondes plus faibles car il y a absorption totale du rayonnement par les groupements aromatiques. Ces enregistrements sont obtenus avec des concentrations de l'ordre de $3 \cdot 10^{-2}$ M/l.

Hydrogénations catalytiques

(a) *Hydrogénation du vinylphénylnaphtylchlorosilane* (—). 500 mg de vinylphénylnaphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = -5.7/\text{CCl}_4$) dissous dans 10 cm^3 de cyclohexane sont agités sous atmosphère d'hydrogène en présence de 500 mg de Pt d'Adams. Temps d'hydrogénation 1 heure environ. Après filtration et évaporation du solvant, on isole 472 mg cristaux bruts; $[\alpha]_D = -20^\circ$ (CCl_4). Après deux recrystallisations on obtient des cristaux d'Ethylphénylnaphtylchlorosilane caractérisés par F: 98° et $[\alpha]_D = -23.6^\circ$ (CCl_4). (Produit authentique $[\alpha]_D = -24^\circ$ (CCl_4); F: 101°).¹ Le spectre RMN présente une absence complète de protons vinyliques et est absolument superposable au spectre de RMN de l'échantillon authentique.

Hydrogénation du vinylphényl- α -naphtylsilane (+). Les conditions normales d'hydrogénation catalytiques avec le Pt ou Pd d'Adams et le Nickel de Raney n'aboutissent pas dans ce cas, il se produit vraisemblablement une adsorption de Si-H sur le catalyseur, celui-ci vite "empoisonné" et ne joue plus son rôle. Nous

avons effectué cette manipulation comme suit : On utilise du nickel de Raney lavé préalablement à l'alcool, puis abondamment au cyclohexane sec et conservé sur le cyclohexane. On traite ensuite 500 mg de vinylphénylnaphtylsilane ($[\alpha]_D = +17.6^\circ$ (CCl_4) par un gros excès de Nickel de Raney (~ 10 g) mettant à profit qu'il contient de l'hydrogène adsorbé. Le solvant utilisé est du cyclohexane et du benzène déthiophéné. Le mélange réactionnel est mis à reflux 48 h. Après filtration et élimination du solvant on isole 452 mg d'éthylphénylnaphtylsilane (+). Le spectre du produit brut ne présente plus de protons vinyliques. Par cristallisation on isole des cristaux dont les caractéristiques sont les suivantes

$$F: 40-45^\circ \quad [\alpha]_D = +20^\circ (\text{CCl}_4)$$

(Produit authentique F: 45° $[\alpha]_D = +24.6$ (CCl_4).¹

Hydrogénation du vinylphénylnaphtylméthoxysilane (+). 500 mg de vinylphénylnaphtylméthoxysilane; $[\alpha]_D = +13.6$ (CCl_4) dissous dans 10 cm^3 de cyclohexane sont agités sous atmosphère d'hydrogène en présence de 48 mg de Pt d'Adams. Temps d'hydrogénation $1\frac{1}{2}$ h. Après filtration et évaporation du solvant on isole 452 mg d'éthylphénylnaphtylméthoxysilane (+) dont les caractéristiques sont les suivantes; $[\alpha]_D = +10.2$ (CCl_4); F: $59-65^\circ$; Le spectre RMN du produit recristallisé ne présente plus de protons vinyliques et est superposable au spectre de RMN de l'échantillon authentique; $[\alpha]_D = +13^\circ$ (CCl_4); F 73° (1)

Hydrogénation du vinylphénylnaphtylfluorosilane (+). 300 mg de vinylphénylnaphtylfluorosilane; $[\alpha]_D = +12.6$ (CCl_4) dissous dans 10 cm^3 de cyclohexane sont agités sous atmosphère d'hydrogène en présence de Ni de Raney (~ 30 mg) préalablement traité comme il est indiqué au paragraphe 5b. L'absorption d'hydrogène est nulle au début de la réaction (temps est variable) puis se fait rapidement en 1 heure environ. On isole après filtration et évaporation du solvant 248 mg d'éthylphénylnaphtylfluorosilane; $[\alpha]_D = 0$ (CCl_4). Le spectre de RMN ne présente plus de protons vinyliques, mais des protons aliphatiques dans la région 0.7-1.6 ppm 0.7-1.6 ppm. (Cal: C, 77.14; H, 6.07. Tr: C, 77.12; H, 6.22%).

Hydrogénation du vinylméthylphénylnaphtylsilane (+). La technique est identique à la précédente. 500 mg de vinylméthylphénylnaphtylsilane; $[\alpha]_D = +0.9$ (CCl_4) et environ 50 mg de Nickel de Raney. Temps de réaction 1 h environ. On isole après filtration et évaporation du solvant 472 mg d'éthylméthylphénylnaphtylsilane; $[\alpha]_D = +9.1$ (CCl_4); F: $35-37^\circ$; La structure est confirmée par le spectre de RMN qui ne révèle plus de protons vinyliques. (Cal: C, 82.60; H, 7.24; Si, 10.14. Tr: C, 82.81; H, 7.34; Si, 10.06%).

Action des lithiens et des magnésiens sur les divers organosilanes de chaque série

Le méthyllithium et l'iodure de méthylmagnésium sont respectivement préparés dans l'éther éthylique à -20° et à température ambiante sous atmosphère d'azote sec. On ajoute au composé organosilicié une quantité connue d'organométallique, le plus souvent en excès. Quand la réaction est terminée le mélange réactionnel est hydrolysé en milieu acide. La phase aqueuse est extraite à l'éther et les portions étherées réunies sont séchées sur Na_2SO_4 . Après évaporation du solvant le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine basique (éluant C_6H_6 -ether de pétrole 10:90) Les dosages des organométalliques ont été effectués selon la méthode de Jolibois.¹⁹

Réactions avec le méthyllithium

Réaction 3. 10 cm^3 d'une solution 1 M de MeLi sont ajoutés à 500 mg d'éthylphénylnaphtylchlorosilane; $[\alpha]_D = -24^\circ$ (CCl_4). La réaction est immédiate (15 Mn) le mélange réactionnel est traité comme il est indiqué précédemment. On isole 325 mg d'éthylméthylphénylnaphtylsilane; $[\alpha]_D = +8.2$ (CCl_4). Ce produit présente les mêmes caractéristiques spectrales que celui obtenu au paragraphe 5e.

Réaction 4. Voir partie expérimentale précédent mémoire.¹

Réaction 9. Mode opératoire identique à la réaction 3. 500 mg d'éthylphénylnaphtylsilane; $[\alpha]_D = +24.6$ (CCl_4) conduisent à 320 mg d'éthylméthylphénylnaphtylsilane (-). Temps de réaction 2 h; $[\alpha]_D = -9.4$ (CCl_4); F: $36-37^\circ$.

Réaction 10. Mode opératoire identique à la réaction 3, temps de contact 2 h. 500 mg de vinylphénylnaphtylsilane $[\alpha]_D = +17.6$ (CCl_4) conduisent à 412 mg de vinylméthylphénylnaphtylsilane (-); $[\alpha]_D = -1.0$ (CCl_4); structure déterminée précédent mémoire.¹

Réaction 13. Mode opératoire identique à la réaction 3; temps de contact 1 h. 500 mg d'éthylphénylnaphtylméthoxysilane $[\alpha]_D = +13^\circ$ (CCl_4) conduisent à 392 mg d'éthylméthylphénylnaphtylsilane (-); $[\alpha]_D = -8.1$ (CCl_4).

Réaction 14. Mode opératoire identique à la réaction 3; temps de contact 1 h. 500 mg de vinylphényl α -naphthylmethoxysilane $[\alpha]_D = +13.6$ (CCl_4) conduisent à 422 mg de vinylméthylphényl α -naphthylsilane (–); $[\alpha]_D = -0.60$ (CCl_4).

Réaction 16. Mode opératoire identique à la réaction 3; temps de contact 30 mn. 500 mg d'éthylphényl α -naphthylfluorosilane $[\alpha]_D = +25^\circ$ (pentane) conduisent à 428 mg d'éthylméthylphényl α -naphthylsilane (–); $[\alpha]_D = -8.2$ (CCl_4).

Réaction 17. Mode opératoire identique à la réaction 3; temps de contact 30 mn. 500 mg de vinylphényl α -naphthylfluorosilane $[\alpha]_D = +12.6$ (CCl_4) conduisent à 412 mg de vinylméthyl α -naphthylsilane (–); $[\alpha]_D = -0.55$ (CCl_4).

Réactions avec MeMgI

Réaction 4. 20 cm³ d'une solution 0.7 M d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther sont ajoutés à 500 mg de vinylphényl α -naphthylchlorosilane $[\alpha]_D = -5.7$ (CCl_4) en solution dans 10 cm³ d'éther anhydre. Après une heure d'agitation la réaction est totale. On isole 430 mg de vinylméthylphényl α -naphthylsilane (+); $[\alpha]_D = +0.75$ (CCl_4).

Réaction 14. Le mode opératoire identique à la réaction 3. Chauffage à reflux de l'éther 12 h. 500 mg de vinylphényl α -naphthylméthoxysilane $[\alpha]_D = +13.6$ (CCl_4) permettent d'isoler 272 mg de vinylméthylphényl α -naphthylsilane (–); $[\alpha]_D = -0.70$ (CCl_4).

Remerciements—Nous remercions très vivement M. J. Jacques et Mme. C. Fouquey, pour de fructueuses discussions et de précieux conseils sur l'étude des diagrammes d'analyse thermique.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ R. Corriu et G. Royo, *J. Organometal Chem.* **14**, 291 (1968)
- ² R. Corriu, J. Masse et G. Royo, *Compt. Rend. Acad. Sc. Paris* **264**, 987 (1967)
- ³ L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York (1965)
- ⁴ L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael et N. C. Lloyd, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3271, 3277, 3280 (1964)
- ⁵ L. H. Sommer, G. A. Parker, N. C. Lloyd, C. L. Frye et K. W. Michael, *Ibid.* **89**, 857 (1967)
- ⁶ L. H. Sommer, *Angew. Chem.* **74**, 176 (1962)
- ⁷ L. H. Sommer, K. W. Michael et N. D. Korte, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 868 (1967)
- ⁸ A. Fredga, *Tetrahedron* **8**, 126 (1960)
- ⁹ I. Prigogine et R. Defay, *Chemical Thermodynamics* p. 357, Longman and Green, London (1967)
- ¹⁰ L. H. Sommer, W. D. Korte et P. G. Rodewald, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 862 (1967)
- ¹¹ P. G. Rodewald, Thèse "The Pennsylvania State University" (1963)
- ¹² L. H. Sommer, J. E. Lyons et H. Fujimoto, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 7051 (1969)
- ¹³ C. L. Frye, Thèse "The Pennsylvania State University" (1960)
- ¹⁴ L. H. Sommer et K. W. Korte, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5802 (1967)
- ¹⁵ Y. Okaya et T. Ashida, *Acta Crystallographica* **20**, 461 (1966)
- ¹⁶ J. H. Brewster, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5475 (1959)
- ¹⁷ C. Fouquey et J. Jacques, *Tetrahedron* **23**, 4009 (1967)
- ¹⁸ C. Fouquey et M. Leclercq, *Ibid.* **26**, 5637 (1970)
- ¹⁹ P. Jolibois, *Compt. Rend. Acad. Sc. Paris*, **155**, 213 (1912)
- ²⁰ D. D. Davis et F. R. Jensen, *J. Org. Chem.* **35**, 3410 (1970)

